

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-284662

(43)Date of publication of application : 12.10.2001

(51)Int.Cl. H01L 35/22  
 H01L 35/16  
 H01L 35/32  
 H01L 35/34  
 H02N 11/00

(21)Application number : 2000-095176

(71)Applicant : TOSHIBA CORP

(22)Date of filing : 30.03.2000

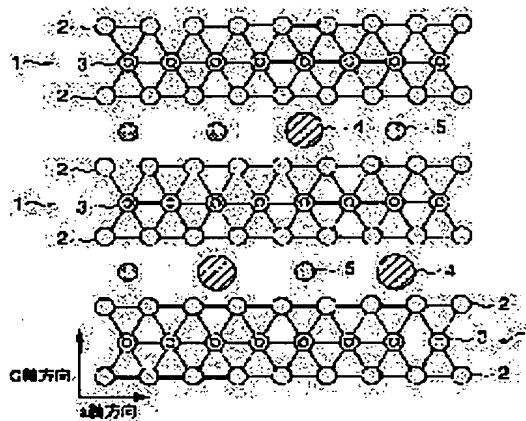
(72)Inventor : SHUDO NAOKI  
 TATEISHI HIROSHI  
 KONDO NARUHITO  
 TATEBE TETSUYA

(54) THERMOELECTRIC CONVERSION MATERIAL, THERMOELECTRIC CONVERSION ELEMENT, THERMAL BATTERY, AND COOLER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a thermoelectric conversion material having a low coefficient of thermal conductivity, a high thermoelectric conversion efficiency, and low toxicity.

SOLUTION: This thermoelectric conversion material has a composition expressed by the following chemical formula (1):  $\text{Na} \alpha \text{MXAYO}_4\text{-Z}$ , where, M and A respectively represent one or more kinds of alkali metallic elements 4 selected from among K, Rb, and Cs and one or more kinds of metallic elements selected from among Co, Fe, Ni and Cu and the mol ratios  $\alpha$ , X, Y, and Z respectively represent numerical values meeting  $0 < \alpha < 1.2$ ,  $0.1 \leq X \leq 1$ ,  $0.7 \leq Y \leq 1.2$ ,  $0 < Y$ , and  $0 \leq Z$ .



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 14.09.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2001-284662  
(P2001-284662A)

(43) 公開日 平成13年10月12日 (2001. 10. 12)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	ページ数 (参考)
H 0 1 L 35/22		H 0 1 L 35/22	
35/16		35/16	
35/32		35/32	A
35/34		35/34	
H 0 2 N 11/00		H 0 2 N 11/00	A
審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 8 頁)			

(21) 出願番号 特願2000-95176 (P2000-95176)

(22) 出願日 平成12年3月30日 (2000. 3. 30)

(71) 出願人 000003078

株式会社東芝

東京都港区芝浦一丁目1番1号

(72) 発明者 首藤 直樹

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株  
式会社東芝研究開発センター内

(72) 発明者 立石 浩史

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株  
式会社東芝研究開発センター内

(74) 代理人 100058479

弁理士 鈴江 武彦 (外6名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱電変換材料、熱電変換素子、熱電池及び冷却器

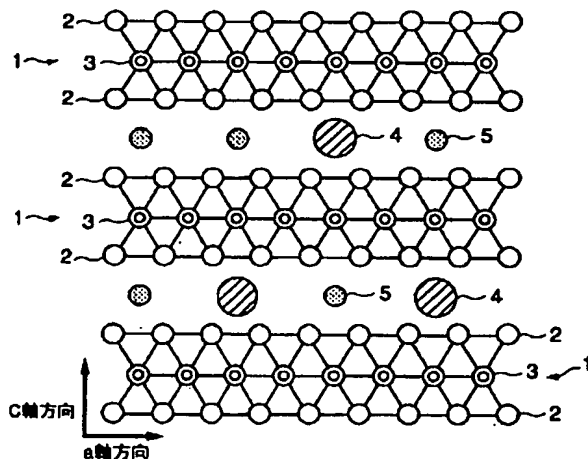
(57) 【要約】

【課題】 熱伝導率が低く、熱電変換効率が高く、かつ  
毒性の低い熱電変換材料を提供することを目的とする

【解決手段】 下記 (1) の化学式で表される組成を有  
することを特徴とする。

$\text{Na}_\alpha \text{Mx Ay O}_{4-2}$  ... (1)

但し、Mは、K、Rb及びCsよりなる群から選ばれる  
1種類以上のアルカリ金属元素4からなり、Aは、C  
o、Fe、NiおよびCuよりなる群から選ばれる1種  
類以上の元素4からなり、モル比 $\alpha$ 、X、Y及びZは、 $0$   
 $< \alpha < 1$ 、 $2, 0, 1 \leq X \leq 1, 0, 7 \leq \alpha + X \leq 1$ 、  
 $2, 0 < Y, 0 \leq Z$ を示す。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記(1)の化学式で表される組成を有することを特徴とする熱電変換材料。



但し、前記Mは、K、Rb及びCsよりなる群から選ばれる1種類以上のアルカリ金属元素からなり、前記Aは、Co、Fe、NiおよびCuよりなる群から選ばれる1種類以上の元素からなり、モル比 $\alpha$ 、X、Y及びZは、 $0 < \alpha < 1.2$ 、 $0.1 \leq X \leq 1$ 、 $0.7 \leq \alpha + X \leq 1.2$ 、 $0 < Y$ 、 $0 \leq Z$ を示す。

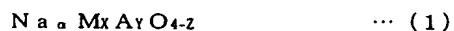
【請求項2】 稜を共有する $\text{AO}_6$ 八面体からなる $\text{AO}_2$ 層がc軸方向に積層され、前記Na元素及び前記M元素が $\text{AO}_2$ 層間に占有率 $(50 \times (\alpha + X))\%$ で存在している結晶構造を有することを特徴とする請求項1記載の熱電変換材料。

【請求項3】 下記(1)の化学式で表される組成を有する熱電変換材料の本体と、前記本体に接続され、電力を取り出すための電極対とを含むことを特徴とする熱電変換素子。



但し、前記Mは、K、Rb及びCsよりなる群から選ばれる1種類以上のアルカリ金属元素からなり、前記Aは、Co、Fe、NiおよびCuよりなる群から選ばれる1種類以上の元素からなり、モル比 $\alpha$ 、X、Y及びZは、 $0 < \alpha < 1.2$ 、 $0.1 \leq X \leq 1$ 、 $0.7 \leq \alpha + X \leq 1.2$ 、 $0 < Y$ 、 $0 \leq Z$ を示す。

【請求項4】 下記(1)の化学式で表される組成を有する熱電変換材料の本体と、前記本体に接続され、電力を取り出すための電極対とを含む熱電変換素子を具備したことを特徴とする熱電池。



但し、前記Mは、K、Rb及びCsよりなる群から選ばれる1種類以上のアルカリ金属元素からなり、前記Aは、Co、Fe、NiおよびCuよりなる群から選ばれる1種類以上の元素からなり、モル比 $\alpha$ 、X、Y及びZは、 $0 < \alpha < 1.2$ 、 $0.1 \leq X \leq 1$ 、 $0.7 \leq \alpha + X \leq 1.2$ 、 $0 < Y$ 、 $0 \leq Z$ を示す。

【請求項5】 下記(1)の化学式で表される組成を有する熱電変換材料の本体と、前記本体に接続され、電力を印加するための電極対とを含む熱電変換素子を具備したことを特徴とする冷却器。



但し、前記Mは、K、Rb及びCsよりなる群から選ばれる1種類以上のアルカリ金属元素からなり、前記Aは、Co、Fe、NiおよびCuよりなる群から選ばれる1種類以上の元素からなり、モル比 $\alpha$ 、X、Y及びZは、 $0 < \alpha < 1.2$ 、 $0.1 \leq X \leq 1$ 、 $0.7 \leq \alpha + X \leq 1.2$ 、 $0 < Y$ 、 $0 \leq Z$ を示す。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、熱電冷却素子や熱電発電素子に好適な酸化物系熱電変換材料と、前記熱電変換材料を具備した熱電変換素子と、前記熱電変換素子を具備した熱電池及び冷却器に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 近年、地球環境問題に対する意識の高揚から、フロンを使用した冷却機器の代替品として、ペルチェ効果を利用した熱電冷却材料に関する関心が高まっている。また、二酸化炭素排出量を削減するために、これまで利用されていなかった廃熱エネルギーを使った発電システムに対する関心が高まっている。室温付近で利用されている熱電冷却材料並びに熱電発電材料は、効率の高さから、Bi-Te系の単結晶または多結晶を使用したものが多い。この材料を用いて熱電素子化するためには、p型、n型両材料が必要となる。このうちn型材料にはSeが含有されている。また室温より高温で利用される熱電材料には、やはり効率の高さから、Pb-Te系が用いられている。

【0003】 これら素子に含有されている、Se(セレン)、Pb(鉛)、Te(テルル)などは人体にとって有毒有害であり、また地球環境問題の観点からも好ましくない。このため、これまでBi-Te系、Pb-Te系より高効率で、かつ無害な材料の検討がなされている。

【0004】 元素組成式 $\text{NaCo}_2\text{O}_{4-y}$ で表される物質はJansenらによって、Z.Anorg.Allg.Chem. 408, 104(1974)に報告されている。この化合物は、図6に示すように、ブロンズ型の層状構造を有し、稜を共有する $\text{CoO}_6$ 八面体からなる $\text{CoO}_2$ シート21がc軸方向に積み重なり、Naイオン22が $\text{CoO}_2$ シート面間に占有率50%で存在している。なお、図6において、付番23はCo原子を示し、付番24はO原子を示す。

【0005】 一方、特開平10-256612号公開公報には、元素組成式 $\text{Na}(\text{Co}_z\text{Al}_{1-z})_x\text{O}_y$ で表される物質からなる熱電変換材料が開示されている。但し、 $x$ は $1 \leq x \leq 2$ 、 $y$ は $2 \leq y \leq 4$ 、 $z$ は $0 < z < 1$ であり、AはMn、FeまたはCuである。

【0006】 また、特開平9-321346号公開公報には、Fe、Co及びNiからなる群から選ばれた3d遷移金属元素を含む複合酸化物(但し、複合酸化物を構成する他の元素はLi、Na、Kからなる群から選ばれた元素、またはLi、Na、Kからなる群から選ばれた元素及びMg、Ca、Sr、Ba、Sc、Y、Bi及びTeからなる群から選ばれた元素である)からなる熱電変換材料が記載されている。この熱電変換材料では、特許請求の範囲、段落{0022}、{0027}及び{0040}に記載されているように、3d遷移金属と混合する他の元素であるLi、Na及びKをそれぞれ単独で用いている。

【0007】 ところで、熱電材料の性能指数Zは下記式

(2) で表される。

【0008】  $Z = \alpha^2 \sigma / \kappa$  … (2)

ここで、 $\alpha$  は熱電材料のゼーベック係数、 $\sigma$  は熱電材料の導電率、 $\kappa$  は熱電材料の熱伝導率である。 $Z$  は温度の逆数の次元であり、この  $Z$  と熱電材料の熱電変換効率は相関する。従って、性能指数  $Z$  が大きいほど、熱電材料としての特性に優れている。これまで報告されている熱電材料には、 $Z$  が室温で  $3 \cdot 3 \times 10^{-3}$  を越えるものはなかった。この (2) 式から、ゼーベック係数  $\alpha$  が同じであつても、導電率  $\sigma$  が大きく、かつ熱伝導率  $\kappa$  が小さい方が性能指数  $Z$  が大きくなることがわかる。

【0009】 前述した特開平 9-321346 号公報に記載された熱電変換材料は、液体窒素温度から 400℃ 以上の広い温度範囲で使用可能で、毒性がないものの、単結晶および多結晶いずれの形態においても熱電特性に優れない。すなわち、段落 (0034) に記載されているように、 $\text{NaCo}_2\text{O}_y$  ( $y$  はほぼ 4) で表される多結晶体からなる熱電変換材料の場合、ゼーベック係数  $\alpha$  は  $100 \mu\text{V}/\text{K}$  と大きく、熱伝導率  $\kappa$  は  $1 \cdot 5 \sim 2 \text{ W}/\text{mK}$  と低いものの、抵抗率は  $2 \text{ m}\Omega\text{cm}$  と大きくなるため、熱電材料としての特性に優れない。一方、単結晶については、本発明者らが特開平 9-321346 号公報の実施例 3 に記載された方法と同様にして  $\text{Na}_x\text{Co}_{2-y}\text{O}_4$  単結晶を作製し、抵抗率及び熱伝導率を調査したところ、抵抗率は多結晶体より低くなるものの、熱伝導率が多結晶体に比較して 10 倍以上の値を示したため、優れた熱電特性が得られなかった。これは、単結晶が多結晶体に比較して結晶粒界が無いために抵抗率を低くすることができるものの、結晶粒界による熱抵抗が無くなるために熱伝導率が増加したためであるものと考えられる。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、熱伝導率が低く、熱電変換効率が高く、かつ毒性の低い熱電変換材料を提供することを目的とする。

【0011】 また、本発明は、熱電変換特性に優れた熱電変換素子、熱電池及び冷却器を提供することを目的とする。

【0012】

【課題を解決するための手段】 本発明に係る熱電変換材料は、下記 (1) の化学式で表される組成を有することを特徴とするものである。

【0013】

$\text{Na}_a\text{M}_x\text{A}_y\text{O}_{4-z}$  … (1)

但し、前記  $M$  は、 $K$ 、 $Rb$  及び  $Cs$  よりなる群から選ばれる 1 種類以上のアルカリ金属元素からなり、前記  $A$  は、 $Co$ 、 $Fe$ 、 $Ni$  および  $Cu$  よりなる群から選ばれる 1 種類以上の元素からなり、モル比  $\alpha$ 、 $X$ 、 $Y$  及び  $Z$  は、 $0 < \alpha < 1 \cdot 2$ 、 $0 \cdot 1 \leq X \leq 1$ 、 $0 \cdot 7 \leq \alpha + X \leq 1 \cdot 2$ 、 $0 < Y$ 、 $0 \leq Z$  を示す。

【0014】 本発明に係る熱電変換素子は、前記 (1) の化学式で表される組成を有する熱電変換材料の本体と、前記本体に接続され、電力を取り出すための電極対とを含むことを特徴とするものである。

【0015】 本発明に係る熱電池は、前記 (1) の化学式で表される組成を有する熱電変換材料の本体と、前記本体に接続され、電力を取り出すための電極対とを含む熱電変換素子を具備したことを特徴とするものである。

【0016】 本発明に係る冷却器は、前記 (1) の化学式で表される組成を有する熱電変換材料の本体と、前記本体に接続され、電力を印加するための電極対とを含む熱電変換素子を具備したことを特徴とするものである。

【0017】

【発明の実施の形態】 まず、本発明に係る熱電変換材料について説明する。

【0018】 <熱電変換材料> この熱電変換材料は、下記 (1) の化学式で表される組成を有する。

【0019】

$\text{Na}_a\text{M}_x\text{A}_y\text{O}_{4-z}$  … (1)

但し、前記  $M$  は、 $K$ 、 $Rb$  及び  $Cs$  よりなる群から選ばれる 1 種類以上のアルカリ金属元素からなり、前記  $A$  は、 $Co$ 、 $Fe$ 、 $Ni$  および  $Cu$  よりなる群から選ばれる 1 種類以上の元素からなり、モル比  $\alpha$ 、 $X$ 、 $Y$  及び  $Z$  は、 $0 < \alpha < 1 \cdot 2$ 、 $0 \cdot 1 \leq X \leq 1$ 、 $0 \cdot 7 \leq \alpha + X \leq 1 \cdot 2$ 、 $0 < Y$ 、 $0 \leq Z$  を示す。

【0020】  $M$  のモル比  $X$  を前記範囲に規定するのは次のような理由によるものである。モル比  $X$  を  $0 \cdot 1$  未満にすると、熱電変換材料の熱伝導率を低くすることが困難になる。一方、モル比  $X$  が  $1 \cdot 0$  を超えると、熱電変換材料の抵抗率が高くなって熱電変換効率が低下する。モル比  $X$  のより好ましい範囲は、 $0 \cdot 2 \leq X \leq 0 \cdot 8$  である。また、元素  $M$  のうち、 $Rb$  や、 $Cs$  は、 $K$  に比べて熱伝導率を下げる効果が高い。

【0021】  $Na$  及び  $M$  の合計モル比 ( $\alpha + X$ ) を前記範囲に規定するのは次のような理由によるものである。合計モル比 ( $\alpha + X$ ) を  $0 \cdot 7$  未満にすると、フォノン scatter させる  $AO_2$  層間原子が少なくなるため、熱伝導率が大きくなり、熱電特性が劣化する。一方、合計モル比 ( $\alpha + X$ ) が  $1 \cdot 2$  を超えると、層間原子間の斥力が強く働くようになるため、層間が押し広げられて結晶構造が不安定になり、高抵抗による熱電特性の劣化を生じる。合計モル比 ( $\alpha + X$ ) のより好ましい範囲は、 $0 \cdot 8 \leq \alpha + X \leq 1 \cdot 1$  である。さらに好ましくは、 $1$  に近い値である。

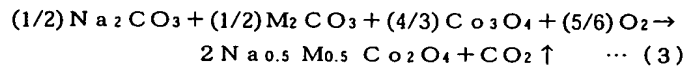
【0022】 元素  $A$  としては、 $Co$  を用いることが好ましい。また、元素  $A$  のモル比  $Y$  は  $2$  にすることが好ましい。

【0023】 モル比  $Z$  は、 $0 \leq Z \leq 1$  の範囲内にすることが好ましく、さらに  $0$  に近い値であることがより好ましい。

【0024】この熱電変換材料は、稜を共有する $\text{AO}_6$ 八面体からなる $\text{AO}_2$ 層が $c$ 軸方向に積層され、前記 $\text{Na}$ 元素及び前記 $\text{M}$ 元素が $\text{AO}_2$ 層間に占有率 $(50 \times (\alpha + X))\%$ で存在している結晶構造を有する。但し、 $(\alpha + X)$ は前記 $\text{Na}$ 元素及び前記 $\text{M}$ 元素のモル比の合計値を表わす。元素 $\text{A}$ が $\text{Co}$ である場合を図1に示す。図1に示すように、稜を共有する $\text{CoO}_6$ 八面体からなる $\text{CoO}_2$ 層1が $c$ 軸方向に積層されている。なお、 $\text{CoO}_2$ 層1中の $\text{Co}$ 原子を2、 $\text{O}$ 原子を3とする。 $\text{K}$ 、 $\text{Rb}$ 及び $\text{Cs}$ よりなる群から選ばれる1種類以上からなるアルカリ金属イオン4及び $\text{Na}$ イオン5は、前記 $\text{CoO}_2$ 層間に占有率 $(50 \times (\alpha + X))\%$ で存在している。

【0025】本発明に係る熱電変換材料には、単結晶と、多結晶体がある。このうち、元素 $\text{A}$ として $\text{Co}$ を含む単結晶は、以下に説明するフラックス法で作製されることが望ましい。

【0026】すなわち、原料粉のうちナトリウム成分としては、 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}_2$ 、 $\text{NaHCO}_3$ 、 $\text{NaNH}_4$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ などが好ましい。カリウム成分としては、 $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{O}_2$ 、 $\text{KHCO}_3$ 、 $\text{KHNH}_4$ 、 $\text{K}_2\text{CO}_3$ などが好ましい。ルビジウム成分としては、 $\text{Rb}_2\text{O}$ 、 $\text{Rb}_2\text{O}_2$ 、 $\text{RbHCO}_3$ 、 $\text{RbHNH}_4$ 、 $\text{Rb}_2\text{CO}_3$ などが好ましい。セシウム成分としては、 $\text{Cs}_2\text{O}$ 、 $\text{CsHCO}_3$ 、 $\text{CsHNH}_4$ 、 $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ などが好ましい。ただ



上記(3)式から明らかなように、 $\text{Na}_{0.5}\text{M}_{0.5}\text{Co}_2\text{O}_4$ の生成反応には酸素が必要である。従って、反応は空気または酸素雰囲気中で行うことが好ましい。

【0031】反応は、少なくともフラックスの融点以上で一定時間保持することが必須であり、融点より $100 \sim 300^\circ\text{C}$ 高い温度で行うことが好ましい。この温度範囲より低いと、ナトリウム成分及びコバルト成分がフラックスに充分溶解しないため、反応が遅くて大きな単結晶を得ることが困難になる恐れがある。一方、この温度範囲より高くなると、 $\text{Na}_a\text{M}_x\text{A}_y\text{O}_{4-z}$ 結晶が分解を始め、そのうえフラックス成分の分解消失が生じる。大きな結晶を得るためには、保持の後に徐冷する事が必須である。冷却速度は、フラックスの融点温度まで、 $20^\circ\text{C}/\text{分}$ 以下にすることが好ましい。融点温度以下では、急冷しても問題はない。

【0032】このような方法によると、坩堝内には $1\text{mm}$ 以下の大きさを有する薄片状の $\text{Na}_a\text{M}_x\text{A}_y\text{O}_{4-z}$ 結晶が成長する。ただし、坩堝内にはフラックス成分、未反応のアルカリ金属成分及びコバルト成分が存在している。このうち、フラックス成分及びアルカリ金属成分は水に可溶であるため、水洗することで除去できる。またコバルト成分は粒成長せず微粉のまま残るため、水洗した後残渣を乾燥し篩分する事により除去することができ

し、アルカリ金属の過酸化物は爆発性があるために危険性が高く、原料としてはあまり好ましくない。

【0027】コバルト成分としては $\text{CoO}$ 、 $\text{Co}_3\text{O}_4$ を使用するのが好ましい。アルカリ金属元素 $\text{M}$ 成分及び $\text{Na}$ 成分を含む原料とコバルト成分を含む原料との混合比は、コバルト2に対して元素 $\text{M}$ 及び $\text{Na}$ を $1.2 \sim 1.7$ の範囲で混合するのが好ましい。定比の $1.0$ よりも過剰にするのは、反応中にアルカリ金属成分が消失するためである。前述したアルカリ金属元素 $\text{M}$ 成分を含む原料と $\text{Na}$ 成分を含む原料は、いずれも吸湿性に富む化合物である。したがって、混合前に $100^\circ\text{C}$ 以上で乾燥しておくことが好ましい。また、取り扱いも乾燥空気中で行うのが好ましい。

【0028】使用するフラックスには、アルカリ金属の塩化物並びにフッ化物のいずれか、または両者を混合したものが好ましい。フラックス成分も吸湿性に富むため、 $100^\circ\text{C}$ 以上で乾燥しておくことが好ましい。アルカリ金属原料、コバルト原料及びフラックスを混合した後、純度 $95\%$ 以上のアルミナ坩堝に入れる。低純度の坩堝は、坩堝中の焼結助剤成分がフラックスで腐食されるため好ましくない。

【0029】原料としてアルカリ金属の炭酸塩を用いた場合、 $\text{Na}_{0.5}\text{M}_{0.5}\text{Co}_2\text{O}_4$ の生成反応は次式(3)で表される。

【0030】

る。その結果、本発明の熱電変換材料を得ることができる。

【0033】以上説明した本発明に係る熱電変換材料は、前述した化学式(1)で表わされる組成を有する。このような熱電変換材料によれば、熱伝導率を低下させることができるため、熱電変換効率を高くすることができる。また、有害な元素を含有しないため、安全性を向上することができると共に、製造コストを低くすることができる。本発明によると熱電変換効率が向上されるのは、以下に説明する作用によるものと推測される。

【0034】すなわち、前述した元素組成式 $\text{NaCo}_2\text{O}_{4-y}$ で表される物質は、前述した図6に示すような層状の結晶構造を有する。このため、特性には結晶方向異方性が存在する。具体的には、稜を共有する $\text{CoO}_6$ 八面体からなる $\text{CoO}_2$ シート21の面内、つまり $a$ 軸方向には良好な導電性を示すのに対し、 $c$ 軸方向の導電性が乏しい。よって、この物質を熱電変換素子として用いる際、前述した図6に示すように、 $a$ 軸方向に沿って温度差を設けることが望ましい。ところが、導電性が高いとき、熱伝導性も高くなるため、前述した $\text{NaCo}_2\text{O}_{4-y}$ で表される物質に $a$ 軸方向に沿って温度差を設けると、高い導電性が得られるものの、熱伝導率も高く、結果として高い性能指数 $Z$ を得られなくなる。

【0035】本発明の前述した化学式(1)で表わされる熱電変換材料は、稜を共有する $\text{AO}_6$ 八面体からなる $\text{AO}_2$ 層が $c$ 軸方向に積層され、前記 $\text{Na}$ 元素及び前記 $\text{M}$ 元素が $\text{AO}_2$ 層間に占有率 $(50 \times (\alpha + X))\%$ で存在している結晶構造を有する。このような熱電変換材料によると、 $\text{AO}_2$ 層の厚さがフォノンの平均自由行程よりも薄く、また $\text{AO}_2$ 層間に存在する $\text{Na}$ イオンによってフォノンを散乱させることができる他に、特定のモル比で含有された $\text{K}$ 、 $\text{Rb}$ 及び $\text{Cs}$ よりなる群から選ばれる1種類以上のアルカリ金属元素 $\text{M}$ によりフォノンを散乱させることができる。アルカリ金属元素 $\text{M}$ は、 $\text{Na}$ よりもイオン半径が大きいので、 $\text{Na}$ に比べて大きなフォノン散乱効果を得ることができる。その結果、熱伝導性を低下させることができるため、性能指数 $Z$ の大きな熱電変換材料を実現することができる。

【0036】次いで、本発明に係る熱電変換素子について説明する。

【0037】<熱電変換素子>この熱電変換素子は、 $p$ 型の熱電変換材料の本体と、 $n$ 型の熱電変換材料の本体と、これら本体に接続され、電力を取り出すための電極対とを具備する。前記 $p$ 型の熱電変換材料として本発明に係る熱電変換材料が使用される。

【0038】例えば前述したフラックス法により本発明に係る熱電変換材料を製造すると、結晶粒界が存在しない単結晶を得ることができる。この単結晶は、抵抗率が低く、 $c$ 軸方向の向きが厚さ方向と平行で、かつ厚さが $1\text{mm}$ 以下の薄片形状を有する。よって、この熱電変換材料は、厚さ方向に垂直な $a$ 、 $b$ 軸方向の熱電変換特性に優れている。このような熱電変換材料を用いて熱電変換素子を作製する場合、熱電変換材料を $c$ 軸が実質的に同一の向きに配向するように複数個積層して集合体を形成することが好ましい。この熱電変換材料集合体は、例えば、以下に説明する方法で得られる。

【0039】まず、複数個の単結晶を金型に入れ成形する。圧力は $100\text{MPa}$ 以上であることが好ましい。また、より配向性を向上させるためには、金型内に単結晶を並べてから成形すると良い。

【0040】次いで、得られた成形体を六方晶窒化ほう素製モールドに入れ、加圧焼結を行う。焼成雰囲気は空気、または酸素中であることが好ましい。

【0041】加圧焼結は $700 \sim 1000^\circ\text{C}$ の温度範囲で行うことが好ましい。加圧焼結温度を $700^\circ\text{C}$ 未満にすると、十分に緻密化しなくなる恐れがある。一方、加圧焼結温度が $1000^\circ\text{C}$ を超えると、前記成形体が融解する恐れがある。また、六方晶窒化ほう素製モールドが酸化性雰囲気中で酸化される恐れがある。加圧は $10\text{MPa}$ 以上であることが好ましい。加圧を $10\text{MPa}$ 未満にすると、十分に緻密化した積層焼結体を得ることが困難になる恐れがある。

【0042】このようにして作製された結晶配向積層焼

結体は、結晶方位がそろっているため、積層方向並びに平行方向の導電率とゼーベック係数を大きくすることができると共に、熱伝導率を小さくすることができる。その結果、優れた熱電特性を発揮することができる。

【0043】得られた焼結体は、所望の寸法に切断後、熱電変換素子に組み込まれる。

【0044】本発明に係る熱電変換素子の一態様を図2に示す。

【0045】 $p$ 型半導体である本発明に係る熱電変換材料から形成された熱電変換材料集合体6( $p$ 型の熱電変換材料の本体)と、 $n$ 型半導体の熱電変換材料7( $n$ 型の熱電変換材料の本体)は、並列に置かれ、終端電極8<sub>1</sub>、終端電極8<sub>2</sub>及び共通電極8<sub>3</sub>で直列に接続されている。共通電極8<sub>3</sub>の外側には下部絶縁性基板9<sub>1</sub>が接合されている。一方、終端電極8<sub>1</sub>と終端電極8<sub>2</sub>の外側には上部絶縁性基板9<sub>2</sub>が接合されている。

【0046】上部絶縁性基板9<sub>2</sub>を低温度(L)にし、かつ下部絶縁性基板9<sub>1</sub>を高温度(H)にして上下絶縁性基板9<sub>1</sub>、9<sub>2</sub>に温度差を与えると、 $p$ 型半導体である熱電変換材料集合体6においては、正の電荷を持ったホール10が低温度L側に、 $n$ 型半導体である熱電変換材料7においては、負の電荷を持った電子11が低温度側に移動する。その結果、終端電極8<sub>1</sub>と終端電極8<sub>2</sub>の間に電位差が生じる。図2のように温度差を与えた場合、終端電極8<sub>1</sub>は正、終端電極8<sub>2</sub>は負となる。なお、より高い電圧を得るためには、図3に示すように、 $p$ 型熱電変換材料集合体6と $n$ 型熱電変換材料7を交互に直列に接続すると良い。

【0047】以上説明した本発明に係る熱電変換素子によれば、前述した化学式(1)で表わされる熱電変換材料の本体と、前記本体に接続され、電力を取り出すための電極対とを備えるため、高い電圧を得ることができる。

【0048】<熱電池>本発明に係る熱電池は、 $p$ 型の熱電変換材料の本体と、 $n$ 型の熱電変換材料の本体と、これら本体に接続され、電力を取り出すための電極対とを有する熱電変換素子を具備する。前記 $p$ 型の熱電変換材料として本発明に係る熱電変換材料が使用される。

【0049】本発明に係る熱電池の一態様を図4に示す。但し、前述した図2及び図3で説明したのと同様な部材に関しては、この図2及び図3と同様な符号を付して説明を省略する。熱電変換素子12の上部絶縁性基板9<sub>2</sub>を低温度にし、かつ下部絶縁性基板9<sub>1</sub>を高温度にすると、熱電変換素子12の終端電極8<sub>1</sub>と終端電極8<sub>2</sub>間に電位差が生じる。終端電極8<sub>1</sub>と終端電極8<sub>2</sub>に負荷13を接続すると、電流1が流れ、熱電池となる。

【0050】以上説明した本発明に係る熱電池によれば、前述した化学式(1)で表わされる熱電変換材料の本体と、前記本体に接続され、電力を取り出すための電極対とを有する熱電変換素子を備えるため、大きな電流

を得ることができる。

【0051】<冷却器>本発明に係る冷却器は、p型の熱電変換材料の本体と、n型の熱電変換材料の本体と、これら本体に接続され、電力を印加するための電極対とを有する熱電変換素子を具備する。前記p型の熱電変換材料として本発明に係る熱電変換材料が使用される。

【0052】本発明に係る冷却器の一態様を図5に示す。但し、前述した図2～図4で説明したのと同様な部材に関しては、この図2～図4と同様な符号を付して説明を省略する。熱電変換素子12の終端電極8<sub>1</sub>と終端電極8<sub>2</sub>間に直流電源14を用いて直流電流Cを流す。その結果、熱電変換素子12の上部絶縁性基板9<sub>2</sub>側は高温に、下部絶縁性基板9<sub>1</sub>側は低温になる。これにより、冷却器になる。

【0053】以上説明した本発明に係る冷却器によれば、前述した化学式(1)で表わされる熱電変換材料の本体と、前記本体に接続され、電力を印加するための電極対とを有する熱電変換素子を備えるため、高い冷却効率が得られる。

【0054】

【実施例】以下、本発明の好ましい実施例を詳細に説明する。

【0055】(実施例1)熱電変換材料

原料粉として、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{K}_2\text{CO}_3$ 及び $\text{Co}_3\text{O}_4$ を使用した。これらをモル比 $\text{Na}:\text{K}:\text{Co}$ が1:1:3になるように混合した。この混合物にフラックスとして $\text{NaCl}$ をモル比 $(\text{K}_2\text{CO}_3+\text{Na}_2\text{CO}_3):\text{NaCl}$ が1:5になるように混合し、これを純度99%以上のアルミナ坩堝に入れた。後の熱処理中における $\text{NaCl}$ フラックスの蒸発を防ぐため、坩堝には純度99%以上のアルミナ製の蓋をした。

【0056】この坩堝を電気炉に入れ、炉内に酸素ガスを流した。1050℃まで100℃/時間で昇温し、1050℃で20時間保持、その後、850℃まで2℃/時間で温度を下げ、さらに室温まで炉内で冷却させた。坩堝から内容物を出し、 $\text{NaCl}$ 、未反応の $\text{K}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ を水洗処理して除去した。残渣を120℃で乾燥させた後、目開き0.5mmの篩で篩分し、平均径が約5mmで、平均厚さが20μm程度の $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{Co}_2\text{O}_4$ 結晶を得た。

【0057】得られた単結晶を以下の方法で評価した。

【0058】(1)導電率

単結晶を $4\times 4\times 0.02\text{mm}$ に切断した後、4角に電極を形成し、ファンデアポア法により測定した。

【0059】(2)ゼーベック係数

単結晶を $4\times 1\times 0.02\text{mm}$ に切断し、この両端に温度差を付け起電力を測定し、ゼーベック係数を求めた。

【0060】(3)熱伝導率

光交流法により熱拡散率を測定した。これとは別にDSC測定により比熱を求めた。これらより熱伝導率を求めた。

【0061】以上の評価を行った結果、得られた熱電変換材料は、抵抗率が $2.3\times 10^{-4}\Omega\text{cm}$ で、ゼーベック係数が $100\mu\text{V}/\text{K}$ で、熱伝導率が $2.0\text{W}/\text{mK}$ であった。以上の値より性能指数Zは $2.2\times 10^{-3}$ であった。

【0062】(実施例2～12)熱電変換材料

アルカリ金属の組成を下記表1に示すように変更すること以外は、前述した実施例1と同様にして熱電変換材料を作製した。得られた熱電変換材料について、前述したのと同様にして導電率、ゼーベック係数および熱伝導率を測定し、これらから性能指数Zを算出した。これらの結果を下記表1に示す。

【0063】得られた実施例1～12の熱電変換材料について、透過型電子顕微鏡を用いて格子像を観察し、また電子線回折パターンを解析した結果、各材料は、稜を共有する $\text{CoO}_6$ 八面体からなる $\text{CoO}_2$ 層がc軸方向に積層され、かつNa元素及びM元素が $\text{CoO}_2$ 層間に占有率50%で存在している結晶構造を有していた。

【0064】(比較例1)熱電変換材料

原料粉として、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 及び $\text{Co}_3\text{O}_4$ を使用した。これらをモル比 $\text{Na}:\text{Co}$ が2:3になるように混合した。この混合物にフラックスになる $\text{NaCl}$ をモル比 $\text{Na}_2\text{CO}_3:\text{NaCl}$ が1:5になるように混合し、これを純度99%以上のアルミナ坩堝に入れた。後の熱処理中における $\text{NaCl}$ フラックスの蒸発を防ぐため、坩堝には純度99%以上のアルミナ製の蓋をした。

【0065】この坩堝を電気炉に入れ、炉内に酸素ガスを流した。1050℃まで100℃/時間で昇温し、1050℃で20時間保持、その後、850℃まで2℃/時間で温度を下げ、さらに室温まで炉内で冷却させた。坩堝から内容物を出し、 $\text{NaCl}$ 、未反応の $\text{Na}_2\text{CO}_3$ を水洗処理して除去した。残渣を120℃で乾燥させた後、目開き0.5mmの篩で篩分し、平均径が約5mm、平均厚さが20μm程度の $\text{NaCo}_2\text{O}_4$ 結晶を得た。

【0066】前述したのと同様にして焼結体の評価を行った。その結果、抵抗率が $1.8\times 10^{-4}\Omega\text{cm}$ で、ゼーベック係数が $90\mu\text{V}/\text{K}$ で、熱伝導率が $10\text{W}/\text{mK}$ であった。以上の値より性能指数Zは $0.45\times 10^{-3}$ であった。熱伝導率が実施例1に比較して大きいため、性能指数Zは実施例1の約1/4と小さくなった。

【0067】

【表1】

	Na	K	Rb	Cs	抵抗率 [mΩcm]	ゼーベック 係数[μV/K]	熱伝導率 [W/mK]	性能指数Z [1/K]
実施例2	0.9	0.1	0	0	0.21	95	3.0	$1.4 \times 10^{-3}$
実施例1	0.5	0.5	0	0	0.23	100	2.0	$2.3 \times 10^{-3}$
実施例3	0.1	0.9	0	0	0.25	105	1.7	$2.6 \times 10^{-3}$
実施例4	0.9	0	0.1	0	0.26	85	2.7	$1.0 \times 10^{-3}$
実施例5	0.5	0	0.5	0	0.28	90	1.8	$1.6 \times 10^{-3}$
実施例6	0.1	0	0.9	0	0.32	97	1.6	$1.8 \times 10^{-3}$
実施例7	0.9	0	0	0.1	0.29	81	2.3	$1.0 \times 10^{-3}$
実施例8	0.5	0	0	0.5	0.33	87	1.6	$1.4 \times 10^{-3}$
実施例9	0.1	0	0	0.9	0.4	94	1.4	$1.6 \times 10^{-3}$
実施例10	0.5	0.25	0.25	0	0.25	96	1.9	$1.9 \times 10^{-3}$
実施例11	0.5	0.25	0	0.25	0.27	92	1.7	$1.8 \times 10^{-3}$
実施例12	0.5	0	0.25	0.25	0.31	88	1.6	$1.6 \times 10^{-3}$
比較例	1	0	0	0	0.18	90	10	$0.45 \times 10^{-3}$

【0068】表1から明らかなように、前述した化学式(1)で表わされる組成を有する実施例1～12の熱電変換材料は、組成が $\text{NaCo}_2\text{O}_4$ で表わされる比較例の熱電変換材料に比べて、熱伝導率が低く、性能指数Zが大きいことがわかる。

#### 【0069】(実施例13) 熱電変換素子

実施例1の熱電変換材料(単結晶)0.35gを直径10mmの金型に入れ、圧力100MPaで成形した。得られた成形体を内径10mmの六方晶窒化ほう素製モールドに入れ、圧力20MPa、温度850℃、空気雰囲気中で加圧焼結を行うことで、直径10mm、厚さ1mmの結晶配向積層焼結体を得た。この焼結体を切断して $1 \times 1 \times 1 \text{ mm}$ とし、p型の熱電変換材料集合体を得た。

【0070】一方、n型としてBiTe系熱電変換材料(サイズが $1 \times 1 \times 1 \text{ mm}$ )を用意した。

【0071】次いで、前記p型半導体熱電変換材料から作製されたp型ピース32個と、前記n型半導体熱電変換材料から作製されたn型ピース32個を並列に置き、電極で直列に接続させた。さらに、この電極の外側に、高純度窒化アルミニウム焼結体からなる絶縁性基板( $17 \times 17 \times 0.3 \text{ mm}$ )を接合した。直列に接続した熱電変換材料の終端に電極リード線をつけ、前述した図3に示す構成を有する熱電変換素子を作製した。

【0072】得られた熱電変換素子は、温度差1℃あたり100μVの電圧を発生させることができた。

#### 【0073】(実施例14) 熱電池

実施例13の熱電変換素子の片側にアルミニウム製放熱フィンを設け、熱電池を製造した。この熱電池における放熱フィンを接合した反対側を廃熱源(例えば、自動車の廃棄ガスパイプ)に接合させることによって、直流電流及び電力が得られた。また、冷却手段として放熱フィ

ンの代わりに、冷却水循環パイプを設けて水冷しても熱電池として有効に作動できることを確認した。

#### 【0074】(実施例15) 冷却器

実施例13の熱電変換素子に電動ファンを接合した。熱電変換素子に直流電源を接続し、電力を印加した。その結果、ファンを設けた側は冷却され、冷気が発生し、冷却器として機能したことを確認した。

#### 【0075】

【発明の効果】以上詳述したように本発明によれば、強い毒性を有する元素を含有せず、安全性が高く、安価で、かつ熱伝導率が低く、熱電変換効率が高い熱電変換材料を提供することができる。また、本発明によれば、熱電変換特性に優れた熱電変換素子、熱電池及び冷却器を提供することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る熱電変換材料の結晶構造を説明するための模式図。

【図2】本発明に係る熱電変換素子の一例を示す模式図。

【図3】本発明に係る熱電変換素子の別な例を示す模式図。

【図4】本発明に係る熱電池の一例を示す模式図。

【図5】本発明に係る冷却器の一例を示す模式図。

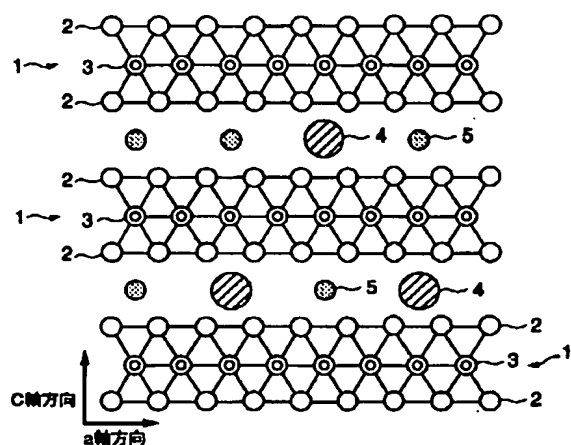
【図6】組成が $\text{NaCo}_2\text{O}_{4-y}$ で表わされる熱電変換材料の結晶構造を示す模式図。

#### 【符号の説明】

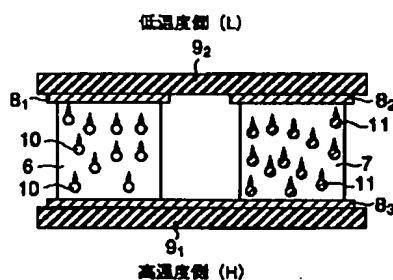
- 1… $\text{CoO}_2$ 層、
- 2…Co原子、
- 3…O原子、
- 4…アルカリ金属Mのイオン、
- 5…Naイオン。



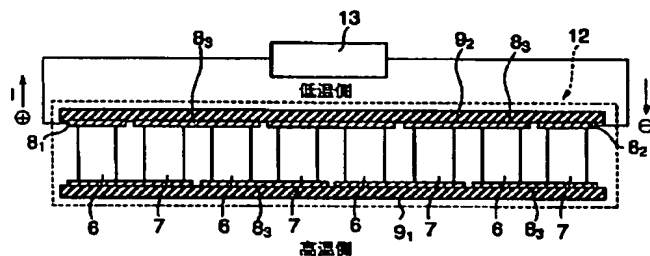
【図 1】



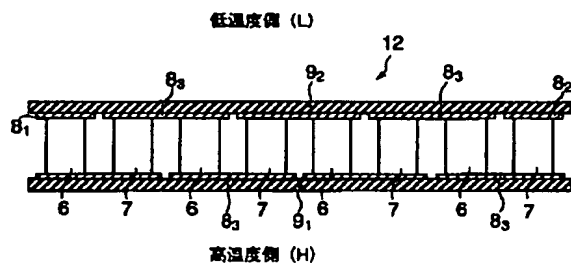
【図 2】



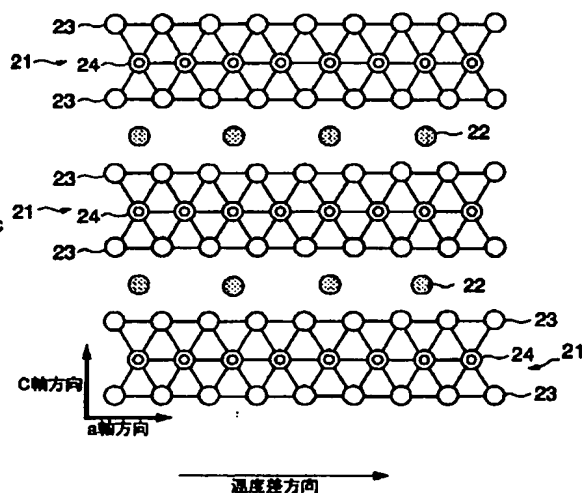
【図 4】



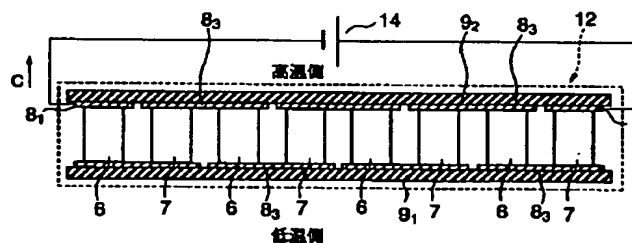
【図 3】



【図 6】



【図 5】



フロントページの続き

(72)発明者 近藤 成仁  
神奈川県横浜市磯子区新杉田町 8 番地 株  
式会社東芝横浜事業所内

(72)発明者 立部 哲也  
神奈川県川崎市幸区小向東芝町 1 番地 株  
式会社東芝研究開発センター内